جامعة البصرة/كلية الزراعة

قسم علوم التربة والموارد المائية

المادة : خصوبة تربة وتسميد / نظري

الفصل الدراسي الثاني/ ٢٠٢٢-٢٠٢٣

مدرسة المادة : أ.د.هيفاء جاسم حسين التميمي

المحاضرة الثامنة

Eighth Lecture

سؤال : ماذا يحدث عند إضافة السماد الفوسفاتي الى التربة ؟

الجواب: عند ضافة السماد الفوسفاتي الذائب في الماء الى التربة ، جزء قليل منه يبقى في محلول التربة. الفسفور الذائب في المحلول سوف يتعرض الى سلسلة من التفاعلات ويتحول من الصيغة الجاهزة الى الصيغة غير الجاهزة (المعدنية) للنبات. تتضمن التفاعلات الامتزاز والترسيب بفعل سطوح معادن الطين والاكاسيد وكربونات الكالسيوم .

ان تفاعلات الامتزاز على السطوح الخارجية لدقائق التربة يمكن تحررها الى محلول التربة بسرعة في تفاعلات عكسية reversible ولكن امتزاز الفسفور بين طبقات معادن الطين يكون تحررها بطيئ.

1 . تفاعلات سماد السوبر فوسفات العادي والمركز في الترب

ان التركيب الكيميائي لسماد السوبر فوسفات المركز هو (فوسفات احادي الكالسيوم Mono calcium phosphate monohydrate: $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$. فعند ضافة السماد الى التربة فان حبيبة السماد سوف تذوب في ماء التربة وسوف يتكون محلول حامضي يطلق عليه Meta stable Triple Point Solution(MTPS) يعتقد بأنه حامض الفسفوريك (H_3PO_4) ويتكون أيضا مركب فوسفات ثنائي الكالسيوم (DCPD) Dicalcium phosphate Dihydrate .ويمكن التعبير عن تفاعل السماد بالتربة من خلال المعادلات التالية :-

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + H_2O \longrightarrow CaHPO_4.2H_2O + MTPS(H_3PO_4)$$

وبعد فترة من الزمن تبعا لظروف التربة يتحول مركب DCPD الى مركب DCP وفق المعادلة التالية :-

$$CaHPO_4.2H_2O + X\ H_2O \longrightarrow CaHPO_4 + TPS$$

(DCPD) (DCP)

TSP هو محلول Stable Triple Point Solution وان قيمة pH له تساوي 1.01 ، وان X في المعادلة تمثل عدد جزيئات الماء . هذا المحلول الحامضي يبقى لفترة 17 يوم . وتأثيره في خصائص التربة يعتمد على محتواها من كربونات الكالسيوم والمادة العضوية وكمية ونوعية الطين ونشاط احياء التربة .

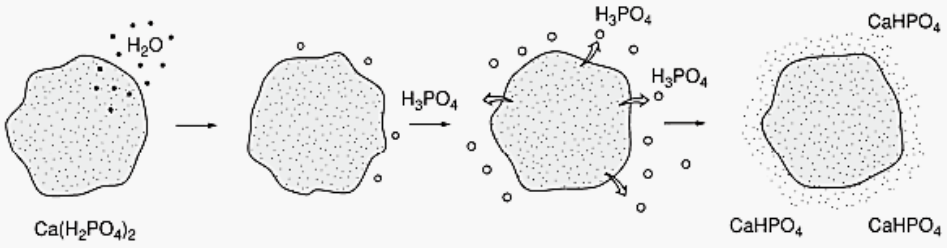
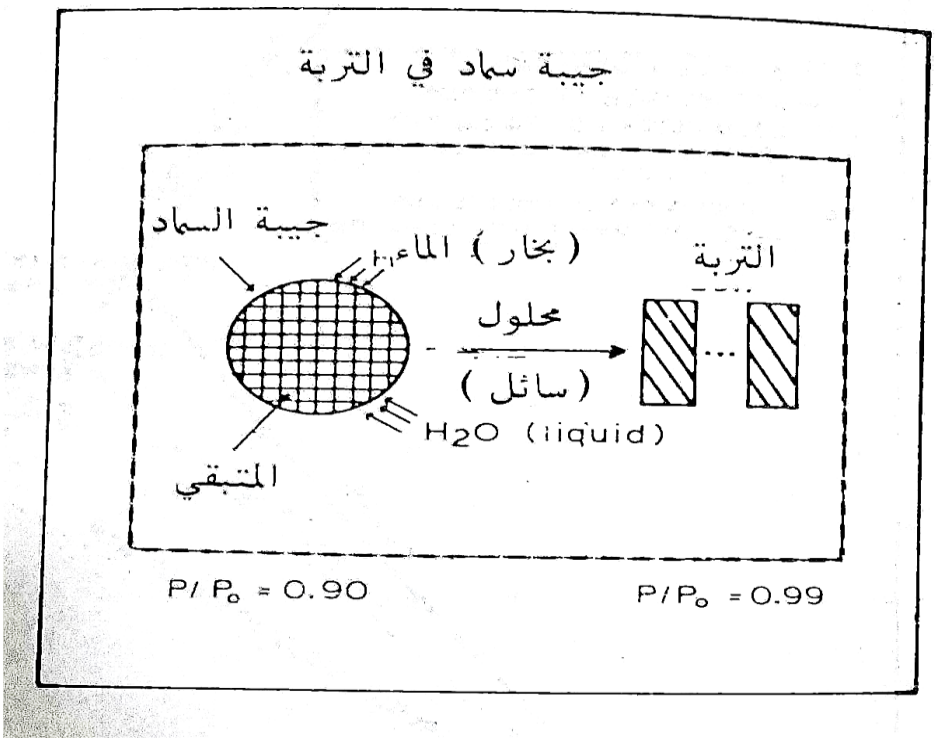
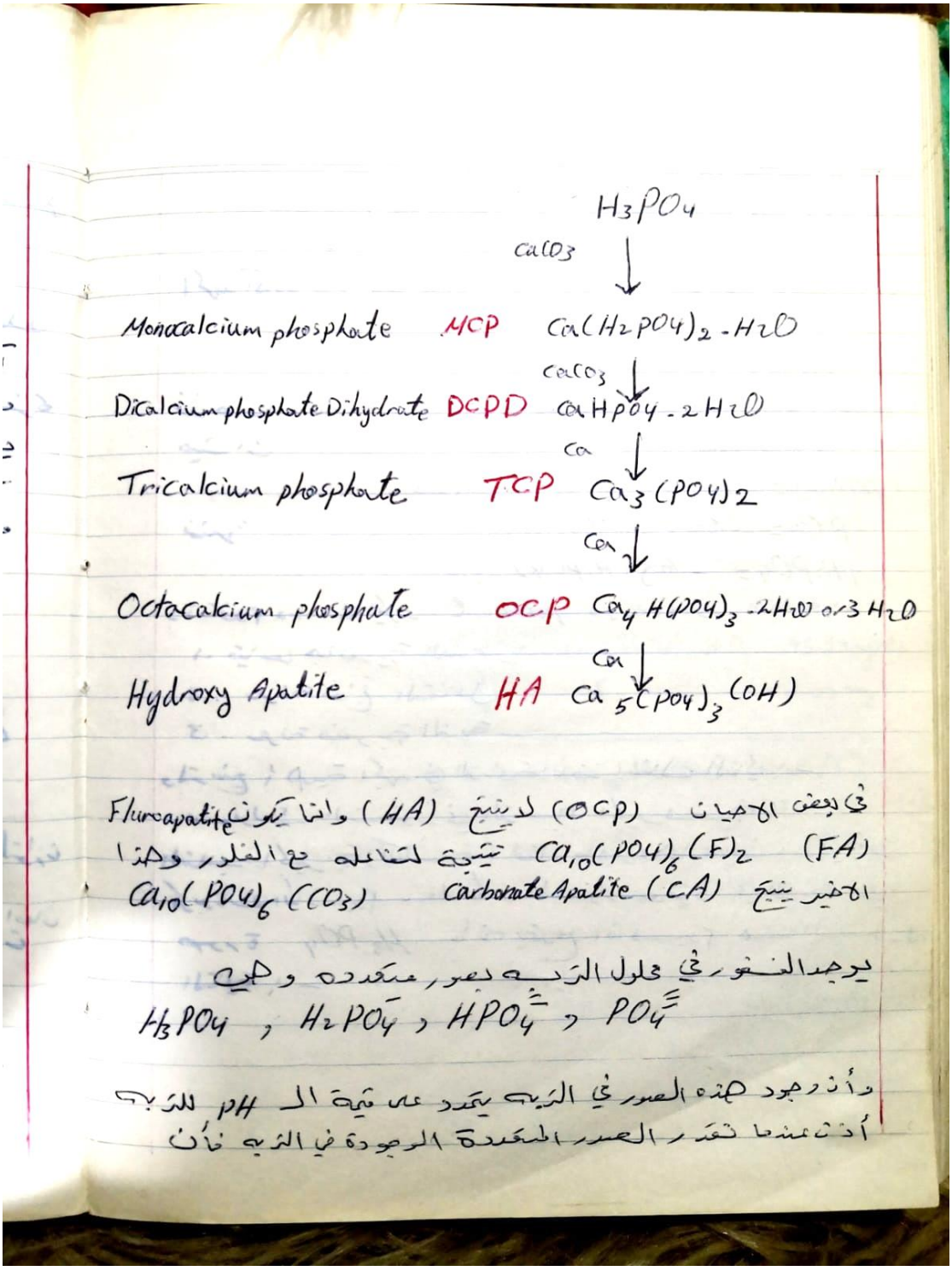


Figure 5-30
Reaction of a monocalcium phosphate (MCP) granule in soil. Water vapor moves toward the granule, which begins to dissolve. Phosphoric acid forms around the granule resulting in a solution pH of 1.5. The acidic solution causes other soil minerals to dissolve, increasing cation (and anion) concentration near the granule. With time the granule dissolves completely and the solution pH increases, with subsequent precipitation of a dicalcium phosphate (DCP) reaction product.



ان سلسـة تفاعـل سـماد السـوبر فوسـفات الكالسـيوم يمكـن ايضـاحها بالمعـادلات والعلاقـات ادناه والتي يمكن التعبير عنها من خلال جهد الفوسفات (pH_2PO_4 + 1/2 pCa) وجهد الكلس lime potential (pH-1/2pCa) .



$[P]_T$ المفروض يساوي جميع هذه الصور

$$[P]_T = [H_3PO_4^\circ] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{=}] + [PO_4^{\equiv}]$$

عملياً نفترض انه لا يوجد أزواج أيوني للشوائب في المحلول.
لكن عند درجة تفاعل معينة للبيئة فأن هذه الصور لا توجد جميعها
وأنما تتواجد صورة واحدة او صورتين لذلك فأن $[P]_T$
يساوي أو يمثل هذه الصور الموجوده ضمن قيمة pH البيئة لذلك
يجب حذف الصور الغير متوقع وجودها في المحلول ضمن هذه القيمة
من الـ pH -

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 \qquad \log K = 2.15^-$$

$$\frac{(H_3PO_4)}{(H_2PO_4^-)(H^+)} = K^\circ$$

$$\frac{(H_3PO_4)}{(H_2PO_4^-)} = K^\circ (H^+)$$

نأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة

$$\log \frac{(H_3PO_4)}{(H_2PO_4^-)} = \log K + \log H$$

$$= \log K - pH$$

$$= 2.15 - pH$$

فاذا كانت قيمة الـ pH تساوي 2.15 فأن

$\log \frac{(H_3PO_4)}{(H_2PO_4^-)} = 0$ يساوي 1/1

وهذا يعني عند pH = 2.15 يتساوى تركيز (H_3PO_4) وتركيز $(H_2PO_4^-)$ أي يصل تفاعل في pH=2.15

وعند زيادة pH المحلول وحدة واحدة فإن النسبة تقل عشرة أضعاف. وهذا يعني انه عند ارتفاع الـ pH فإن (H_3PO_4) ينخفض عشرة مرات و $(H_2PO_4^-)$ يزداد عشرة مرات لكل وحدة pH).

$$HPO_4^{=} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- \quad \log K^\circ = 7.2$$

$$\frac{(H_2PO_4^-)}{(HPO_4^{=})(H^+)} = K^\circ$$

$$\log \frac{(H_2PO_4^-)}{(HPO_4^{=})} = 7.2 - pH$$

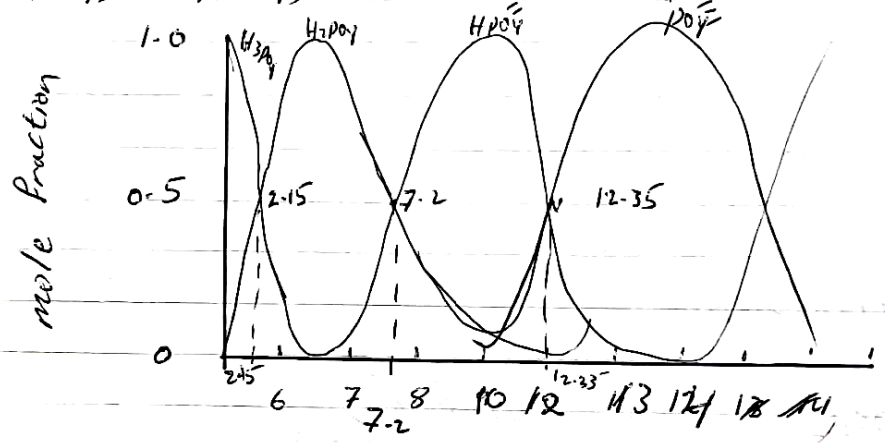
فعندما يكون pH المحلول ساوى الـ 7.2 فإنه يحدث لتوازن بين الصورتين أي أن تركيز $(H_2PO_4^-)$ يساوي تركيز $(HPO_4^{=})$.
وعند زيادة pH المحلول وحدة واحدة فإن النسبة تقل عشرة مرات أضعاف

$$PO_4^{\equiv} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{=} \quad \log K^\circ = 12.35$$

$$\frac{(HPO_4^{=})}{(PO_4^{\equiv})(H^+)} = K^\circ$$

$$\text{Log}\frac{(HPO_4^{=})}{(PO_4^{=})} = 12\text{-}35 - pH$$

عند pH = 12-35 يكون التعادل بين $(HPO_4^{=})$ ، $(PO_4^{=})$



MCP

يقصد بـ MCP

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \leftrightharpoons Ca^{+2} + 2H_2PO_4^- + H_2O$$

$$K_{mcp} = (Ca^{+2})(H_2PO_4^-)^2$$

نأخذ الـ log للطرفين وتقسم على (2)

$$\tfrac{1}{2}\,pCa + pH_2PO_4 = \tfrac{1}{2}\,pK_{mcp}$$

monocalcium phosphate potential

يستخدم هيدروفوسفات احادي الكالسيوم لتحديد جاهزية الفسفور في التربة الحامضية .

نحن نحدد حاصل ذوبان هيدروفوسفات احادي الكالسيوم ($\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$) ، ومقارنته مع $\frac{1}{2}K_{MCP}$ فيمكن معرفة نواتج التفاعل المتكون بالتربة .

فاذا كان الهيدروسادي الى الثابت $\frac{1}{2}K_{MCP}$ فأن هذا يدل على ان الصورة الموجودة في التربة هي MCP .

DCP

DCP يتحلل الى

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Ca^{+2} + HPO_4^{=} + 2H_2O$$

$$K_{DCPD} = (Ca^{+2})(HPO_4^{=})$$

يجب ان نحول $HPO_4^{=}$ الى $H_2PO_4^{-}$

$$H_2PO_4^{-} \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{=} \quad \log K = -7.2$$

$$pK = 7.2$$

$$\frac{(H^+)(HPO_4^{=})}{(H_2PO_4^{-})} = K^{=}$$

$$(HPO_4^{=}) = \frac{K^{=} \cdot (H_2PO_4^{-})}{(H^+)}$$

نعوض بالمعادلة

$$K_{DCP} = (Ca^{+2}) \frac{K^{=}(H_2PO_4^{-})}{(H^+)}$$

$$K''' = \frac{(H^+)(PO_4^{\equiv})}{(HPO_4^{=})}$$

يضرب البسط والمقام في مقلوبها

$$\therefore K'.K''\frac{(H_2PO_4^-)}{(H^+)^2} = (PO_4^{\equiv})$$

$$K_{ocp} = (Ca^{+2})^4(H^+)(K'.K'')^3\frac{(H_2PO_4^-)^3}{(H^+)^{6-}}$$

$$\log K_{ocp} = 3\log K' + 3\log K'' + 4\log Ca + 3\log H_2PO_4 - 5\log H^+$$

$$4pCa + 3pH_2PO_4 - 5pH = pK_{ocp} - 3pK' - 3pK''$$

$$pK_{ocp} = 45-61$$

$$= 45-61-(3\times7.2)-(3\times12.35)$$

$$= -13.04$$

$$= -11.67$$

وكما بينا سابقا يتم بناء المعادلات

1- $3(1/2\,pCa + pH_2PO_4) - 5(pH - 1/2\,pCa) = Constant$

2- $8(1/2\,pCa + pH_2PO_4) - 5(pH + pH_2PO_4) = Constant$

3- $3(pH + pH_2PO_4) - 8(pH - 1/2\,pCa) = Constant$

HA

يتحلل الى HA

$$Ca_5(PO_4)_3(OH) \longrightarrow 5Ca^{+2} + 3PO_4^{\equiv} + OH^-$$

$$K_{HA} = (Ca^{+2})^5 (PO_4^{\equiv})^3 (OH^-)$$

يجب ان نحول $(PO_4^{\equiv})$ الى $H_2PO_4^-$

$$(PO_4^{\equiv}) = K^- \cdot K^{\equiv} \frac{(H_2PO_4^-)}{(H^+)^2}$$

$$K_{HA} = (K^- \cdot K^{\equiv})^3 \frac{(Ca^{+2})^5 (H_2PO_4^-)^3 (OH^-)}{(H^+)^6}$$

$$\log K_{HA} = 3\log K^- + 3\log K^{\equiv} + 5\log Ca + 3\log H_2PO_4 + \log OH - 6\log H$$

$$pK_{HA} = 3pK^- + 3pK^{\equiv} + 5pCa + 3pH_2PO_4 + pOH - 6pH$$

$$= 3pK^- + 3pK^{\equiv} + 5pCa + 3pH_2PO_4 + pK_w - pH - 6pH$$

$$5pCa + 3pH_2PO_4 - 7pH = pK_{HA} - 3pK^- - 3pK^{\equiv} - pK_w$$

$$43.75 = 116.4 - (3*7.2) - (3*12.35) - 14$$

وكما بالحساب يتم شيلات امثال

1) $3(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) - 7(pH - \frac{1}{2}pCa) = Constant$

2) $10(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) - 7(pH - pH_2PO_4) = Constant$

3) $3(pH + pH_2PO_4) - 10(pH - \frac{1}{2}pCa) = Constant$

MCP

$(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) = 0(pH - \frac{1}{2}pCa) + Constant$ (0.575)

$pH_2PO_4 + \frac{1}{2}pCa = 0.575$

DCP

$(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) = 1(pH - \frac{1}{2}pCa) + Constant$ (-0.64)

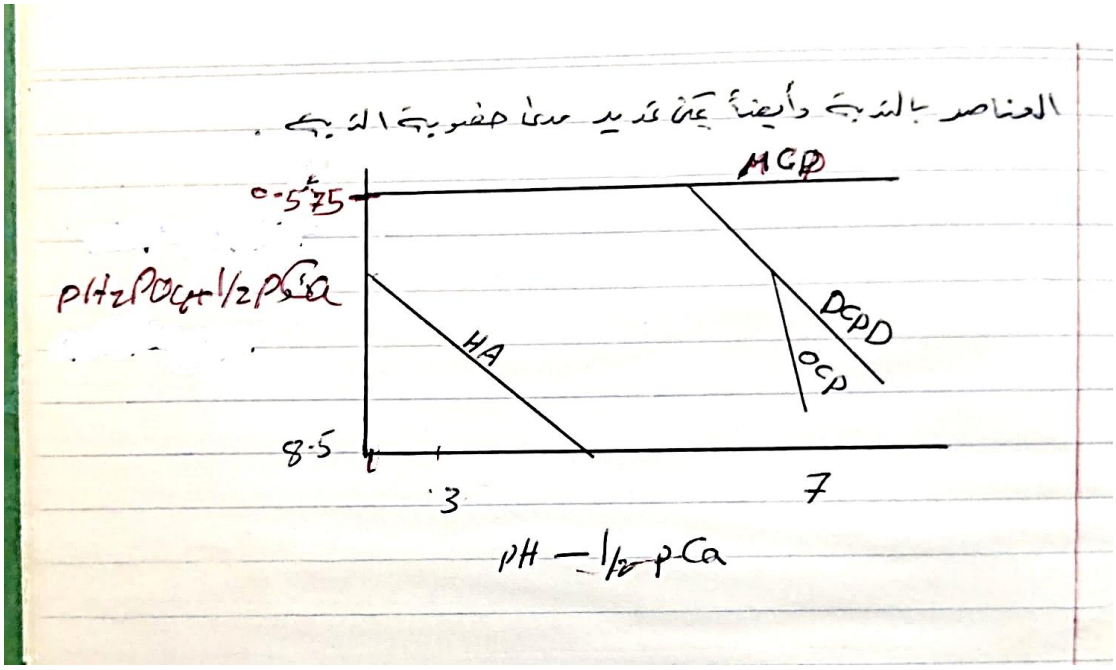
$pH_2PO_4 + \frac{1}{2}pCa = pH - \frac{1}{2}pCa + (-0.64)$

OCP $(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) = \frac{5}{3}(pH - \frac{1}{2}pCa) + Constant$ (-3.89)

HA

$(\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4) = 7/3(pH - \frac{1}{2}pCa) + Constant$ (-5.23)

وبالتعويض في المعادلات السابقة يمكن رسم مخطط اذابية الفوسفور phosphate Solubility Diagram وهذا المخطط يمثل العلاقة بين جهد الكلس وجهد الفسفور وبواسطة هذا المخطط يمكن التعرف على نواتج التفاعل (شيخوخة صافية - السن واللثة) وأي صورة من صور الفسفور الموجودة في اللثة وأيضاً يمكن معرفة حالة



ثانيا: تفاعل سماد فوسفات الامونيوم

سماد فوسفات ثنائي الامونيوم (DAP)هو سماد مركب يحتوي على النيتروجين والفسفور ، وعند اضافته الى الترب الكلسية يتكون مركب كربونات الامونيوم $(NH_4)_2CO_3$ وهو مركب قلق سرعان ما يتحلل مسببا في فقد النيتروجين على هيئة غاز امونيا كما موضح في المعادلات ادناه

(راجع كتاب التسميد وخصوبة التربة ، تأليف د.كاظم مشحون عواد ص ١٧٣-١٧٤)

$$(NH_4)_2HPO_4 + CaCO_3 \longleftrightarrow (NH_4)_2CO_3 + CaHPO_4$$

(DAP) ammonium carbonate DCP

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \longleftrightarrow 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$\updownarrow$$

$$2NH_4OH$$

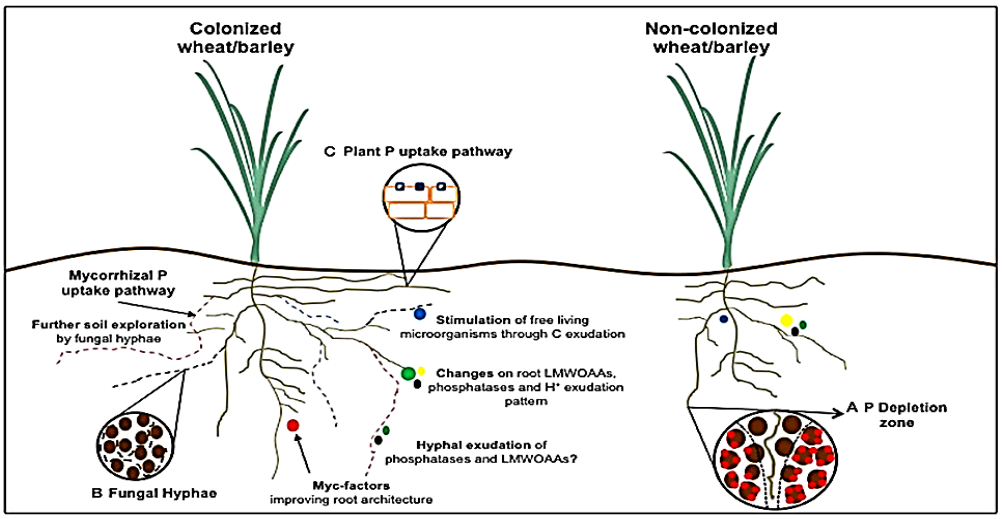
زيادة كفاءة الاسمدة الفوسفاتية Increasing of Phosphate Fertilizers Efficiency

هنالك عدة تقانات واستراتيجيات لزيادة كفاءة الأسمدة الفوسفاتية في الترب تتضمن الاتجاهات التالية:

أولا: استراتيجية كفاءة استعمال الفسفور الأصلي **Strategies for efficient utilization of native soil-P**

تتضمن هذه الاستراتيجية استعمال عدة وسائل تتضمن الاتي: -

١. استعمال المحاصيل الملائمة للفسفور واصنافها
٢. استعمال فطريات الجذور او الميكوريزا Mycorrhizae



٣. استعمال الاحياء المجهرية المحللة للفوسفات

وجدت اجناس من البكتريا تزيد من جاهزية الفسفور في التربة هي و Acinetobacter و Arthrobacter و Azospirillum و Bacillus و Burkholderia

و Enterobacter و Erwinia و Flavobacterium و Paenibacillus و

Pseudomonas و Rhizobium و Serratia.

ثانيا : استراتيجية الاستعمال الأمثل لسماد الفوسفور Strategies for efficient utilization of fertilizer phosphate

لذا فقد اتبعت عدة طرق لزيادة كفاءة الأسمدة الفوسفاتية تتضمن الاتي:-

- بسبب كون عنصر الفسفور حركته قليلة جدا ومحدودة جدا في التربة لذا يجب ان يوضع السماد في منطقة الجذور
- يضاف سماد الفسفور سطحيا(نثر) للمحاصيل ذات الجذور غير المتعمقة ولا تحتوي على مواد مثبتة للفسفور مثل كربونات الكالسيوم واكاسيد الحديد والالمنيوم
- لا يفضا إضافة سماد الفسفور خلطا مع الترب ذات المحتوى العالي من كربونات الكالسيوم لانها سوف تسبب في امتزاز وترسيب الفسفور بسبب الفرصة العالية لتماس الفسفور مع الكالسيوم وتكوين مركبات فوسفات الكالسيوم ذات الذائبية المنخفضة.
- يفضل إضافة السماد بشكل جور وخاصة في الترب ذات مواد التثبيت العالية (كربونات الكالسيوم) مثل الترب العراقية
- هنالك توصيات قليلة حول إضافة السماد الفوسفاتي بشكل رش على النبات بل معظم الأسمدة الفوسفاتية تضاف للتربة قبل البذار
- ان إضافة السماد الفوسفاتي بشكل خطوط يعطي نتائج أفضل من النثر حيث يعتبر الأخير اقل فائدة للنبات
- لا يفضل خلط السماد مع البذور خوفا من تأثير الملوحة على جنين البذور وخاصة في الترب ذات سعة تبادلية ايونية موجبة واطئة (CEC اقل من ٧ سنتي مول كغم$^{-1}$ تربة

٤. مواعيد إضافة السماد الفوسفاتي Phosphorus Fertilizer Timing ((Time of Application))

١. يفضل إضافة السماد الفوسفاتي في المحاصيل والنباتات الحولية قبل الزراعة وبشكل خطوط ولا يفضل اضافته نثرا.

٢. لا يعاني عنصر الفسفور من عملية الغسل كما يعانيه عنصر النيتروجين، لذا يمكن ان يضاف الفسفور مع وجود المطر، ولكن ليس في حالة الصقيع.

٣. يمكن ان يحصل فقدان للفسفور في حالة انجراف وتعرية التربة، فلا يفضل اضافته في تلك المواعيد

٤. ان أفضل امتصاص للفسفور هو في وقت الربيع

ثالثا: استراتيجية الاستعمال المباشر لصخر الفوسفات Strategies for the direct use of rock phosphate

يمكن تلخيص زيادة كفاءة صخر الفوسفات بالنقاط التالية:-

١. خلط صخر الفوسفات مع سماد فوسفاتي ذائب

٢. خلط صخر الفوسفات مع الكبريت المعدني او مركبات حاوية على الكبريت، وذلك لان عند اكسدة الكبريت الى حامض الكبريتيك يعمل الحامض على اذابة صخر الفوسفات وجعله جاهز للامتصاص من قبل النبات وان عملية الاكسدة تتم بواسطة بكتريا Thibacillus thioxidans و Thiobacillus thioparusوهذه العملية تعتمد على جملة من العوامل منها محتوى التربة من المادة العضوية و pHالتربة ونسجة التربة ودرجة حرارتها ومحتواها الرطوبي.

٣. استعمال أحياء مجهرية مذيبة للفسفور (Phosphate solubilizing microorganisms) والتي توجد في معظم الترب ولكن اعدادها يتوقف على محتوى التربة من المادة العضوية ودرجة الحرارة ومحتواها الرطوبي ونسجة التربة ونوه المحصول المزروع وغيرها.

٤. هنالك طرق أخرى تتضمن معاملة صخر الفوسفات مع مواد او اسمدة هي: -

- ❖ خلط صخر الفوسفات مع الأسمدة النيتروجينية بطريقة الجور او بشكل حبيبيات او خلط
- ❖ خلط صخر الفوسفات مع المخلفات العضوية
- ❖ زراعة المحاصيل ذات الجذور الدقيقة والناعمة (مثل البقوليات) والتي تعمل على خفض قيمة pH التربة في منطقة الجذور (الرايزوسفير)وتقلل محتوى الكالسيوم في منطقة الامتصاص.

أي أسئلة او استفسار

Do you have any question ?